

Process and apparatus for preparing pigment and/or filler suspensions especially for the papermaking industry, and pigments for the papermaking industry.

Patent Number: EP0588239
Publication date: 1994-03-23
Inventor(s): ARNOLD MANFRED (CH); STRAUCH DIETER (CH)
Applicant(s): PLUS STAUFFER AG (CH)
Requested Patent: ☐ EP0588239, B1
Application Number: EP19930114495 19930909
Priority Number(s): DE19924230742 19920914
IPC Classification: C09C3/04; D21H21/52; C09D11/02; C09D7/12
EC Classification: C09C3/04B, C09D7/12D2, D21H21/52
Equivalents: ☐ DE4230742, NO302768B, NO933222
Cited Documents: US4793985; GB2139606; EP0027997; US4013602

Abstract

In a process for the preparation of aqueous suspensions of fillers and/or pigments having defined particle size distributions, an aqueous initial suspension of fillers and/or pigments is prepared and is subjected to gravity screening (gravity separation) and, after at least a predetermined duration of the gravity screening, at least one separated suspension of fillers and/or pigments having an appropriate particle size distribution is withdrawn. The preparation of these aqueous suspensions is carried out using, in particular, a through-flow centrifuge. Also disclosed are certain pigment suspensions for the paper industry. The new pigments and suspensions of fillers and/or pigments can be used in particular in the production of paper, in the size press of the paper-making machine, for coating paper and cardboard, in the paper precoating and as the top coating of paper and cardboard.

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 588 239 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93114495.0**

51 Int. Cl.⁵: **C09C 3/04, D21H 21/52,
C09D 11/02, C09D 7/12**

22 Anmeldetag: **09.09.93**

30 Priorität: **14.09.92 DE 4230742**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.94 Patentblatt 94/12

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB

71 Anmelder: **Plüss-Staufer AG**
CH-4665 Oftringen(CH)

72 Erfinder: **Strauch, Dieter**
Kanalweg 24
CH-4800 Zofingen(CH)
Erfinder: **Arnold, Manfred**
Wolfbachstrasse 1
CH-4665 Oftringen(CH)

74 Vertreter: **Reinhard, Skuhra, Weise**
Friedrichstrasse 31
D-80801 München (DE)

54 **Verfahren und Vorrichtung für die Herstellung von Füllstoff- und/oder Pigmentsuspensionen insbesondere für die Papierindustrie sowie Pigmente für die Papierindustrie.**

57 Bei einem Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Suspensionen von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit bestimmten Korngrößenverteilungen wird eine wäßrige Ausgangssuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten bereitgestellt, diese einer Schwerkraftsichtung unterworfen und nach wenigstens einer vorbestimmten Dauer der Schwerkraftsichtung wenigstens eine Trennsuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer zugehörigen Korngrößenverteilung entnommen. Die Herstellung dieser wäßrigen Suspensionen erfolgt insbesondere mittels einer Durchlaufzentrifuge. Weiterhin werden bestimmte Pigmentsuspensionen für die Papierindustrie offenbart. Die neuen Pigmente und Füllstoff- bzw. Pigmentsuspensionen können insbesondere in der Papiererzeugung, in der Leimpresse der Papiermaschine, zur Beschichtung von Papier und Karton, im Papiervorstrich und als Deckstrich von Papier und Karton Verwendung finden.

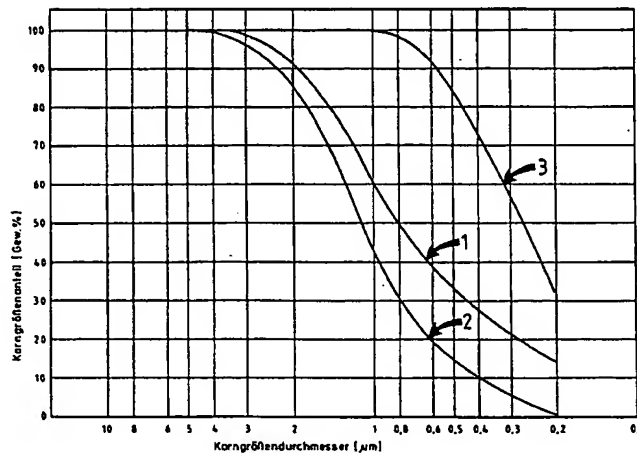


Fig.1

EP 0 588 239 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung für die Herstellung von Pigmentsuspensionen für die Papierindustrie sowie ein Pigment und dessen Verwendung für die Papierindustrie.

In der DE-PS 29 43 652 wird ein mineralischer Füllstoff in Form von natürlichem Calciumcarbonat beschrieben, welcher für verschiedene Anwendungen, wie Glanzfarben, gestrichene Papiere und Kunststoffe einsetzbar ist. Durch die beschriebene Korngrößenverteilung der darin verwendeten Füllstoffteilchen konnten verbesserte Eigenschaften bei glänzenden Oberflächen beim Einsatz in Farben und Streichpapieren erhalten werden.

In der DE-PS 33 16 949 wird ein durch Vermahlen und/oder Klassifizierung nach Teilchengröße aufbereitetes Calciumcarbonat angegeben, welches im wesentlichen als mineralischer Füllstoff für die Papierindustrie hergestellt wird. Dieses Calciumcarbonat weist ein verbessertes rheologisches Verhalten auf, wodurch der Feststoffgehalt beim Streichen erhöht wird; es hat einen geringen Bindemittelbedarf und zeigt sich dadurch als äußerst wirtschaftlich, genügt aber ansonsten in bezug auf seine Eigenschaften bei der Anwendung in der Papierindustrie, insbesondere im Hinblick auf die erreichbare Papierqualität, nicht den derzeitigen Anforderungen.

In der DE-OS 36 17 169 werden carbonathaltige mineralische Füllstoffe, Pigmente und ähnliche Materialien behandelt und in bezug auf ihre wesentlichen anwendungstechnischen Eigenschaften, wie z.B. der Dispergierbarkeit, der Abrasion und der Gesamtretention verbessert. Diese Verbesserung trägt zur Erhöhung der Opazitätswerte bei Anwendung der Füllstoffe in Papiermassen sowie Papierstrichen bei, ist aber darüberhinaus eher unspezifisch für die Qualität des erhaltenen Endproduktes.

Es besteht jedoch insbesondere in der Papierindustrie ein steigender Bedarf an hochwertigen Füllstoffen, deren optimierte Eigenschaften in bezug auf die Papier- und Kartonbeschichtung zu einer weiteren Verbesserung der erreichbaren Papierqualität beitragen.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und effizientes Verfahren für die Herstellung wässriger Suspensionen von Füllstoffen und/oder Pigmenten, insbesondere hochwertiger Pigmentsuspensionen und/oder Pigmente für die Papierindustrie und eine für deren Herstellung geeignete Vorrichtung anzugeben, sowie die Pigmentsuspensionen und das Pigment für die Papier- und Kartonbeschichtung bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch das im Patentanspruch 1 gekennzeichnete Verfahren und die in den Unteransprüchen gekennzeichnete Vorrichtung und gekennzeichneten Pigmente gelöst. Bevorzugte Merkmale sind den jeweils nachgeordneten Patentansprüchen zu entnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von wässrigen Suspensionen von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit bestimmten Korngrößenverteilungen, insbesondere zur Herstellung von Pigment-Suspensionen für die Papierindustrie ist durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet:

es wird eine wässrige Ausgangssuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer Ausgangskornverteilung bereitgestellt; die Ausgangssuspension wird einer Schwerkraftsichtung unterworfen; und nach wenigstens einer vorbestimmten Dauer der Schwerkraftsichtung wird wenigstens eine Trennsuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer zugehörigen Korngrößenverteilung entnommen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von wässrigen Suspensionen von Füllstoffen und/oder Pigmenten ist gekennzeichnet durch eine Durchlaufzentrifuge, welche mit einer Zuführvorrichtung für die Zuführung von wässrigen Suspensionen und mindestens einer Entnahmevorrichtung für die Entnahme von wässrigen Suspensionen versehen ist.

Überraschenderweise ergeben sich durch diese einfache Verfahrensführung bereits deutliche Verbesserungen in bezug auf die wesentlichen, für die Papierbeschichtung wichtigen Eigenschaften. Der Weißgrad wird erhöht, es wird eine höhere Opazität, ein höherer Glanz und eine bessere Bedruckbarkeit erreicht. Es besteht die Vermutung, daß der Grund hierfür zum einen im Entfernen von Verunreinigungen und zum anderen im Entfernen ultrafeiner Teilchen, welche unter Umständen stark streuend wirken, besteht. Darüber hinaus wurde auch die Rheologie der in wässriger Suspension befindlichen Pigmente, insbesondere im dispergierten Zustand, deutlich verbessert, welches daran liegen kann, daß niedermolekulare Dispergiertmittel verfahrensgemäß entfernt werden.

Erfindungsgemäß wird eine wässrige Ausgangssuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer Ausgangskornverteilung und mit z.B. 30 %-igem Feststoffgehalt aus einem Vorratsgefäß in eine geeignete Vorrichtung, insbesondere eine Durchlaufzentrifuge eingespeist. Die Ausgangssuspension wird dann einer Schwerkraftsichtung unterworfen. Danach wird wenigstens eine Trennsuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer zugehörigen Korngrößenverteilung entnommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich auf zweierlei Weise durchgeführt werden: Entweder (z.B. im Labormaßstab) wird vorzugsweise eine Suspension entnommen, die z.B. ca. 10 % Feststoffgehalt aufweist. Der verbleibende Rest, der z.B. ca. 70 % Feststoffgehalt hat, kann absatzweise entnommen und direkt in der Papierindustrie verwendet werden. Aber auch die die Feinstanteile enthaltende

Suspension mit ca. 10 % Feststoffgehalt muß nicht verworfen werden, sondern kann mit Vorteil - insbesondere nach Aufkonzentrierung und Trocknung - verwendet werden, besonders als Pigment für Druckfarben sowie in Industrie- und Malerlacken zur Einsparung von TiO_2 .

Oder es kann (z.B. im Industriemaßstab) die für die Papierindustrie vorgesehene Suspension, die wie
5 gesagt z.B. ca. 70 % Feststoffgehalt aufweisen kann, kontinuierlich abgezogen werden.

Insgesamt ergibt sich hieraus eine verbesserte Eignung der Pigmentsuspensionen und der Pigmente für die Papierindustrie, insbesondere bei der Verwendung für qualitativ hochwertigere Papiere sowohl für den Tiefdruck als auch für den Offsetdruck und die Kartonbeschichtung.

Dieses Verfahren kann prinzipiell auch als "Naßsichtungsverfahren" bezeichnet werden, und ist nicht
10 auf die hierin beschriebenen Anwendungsfälle beschränkt. Das Grundprinzip beruht darauf, daß eine normalerweise für die Trennung von Fest-/Flüssig-Gemischen verwendete Zentrifuge, welche auf herkömmliche Weise eine Trennung in Flüssigkeit und Feststoffe vornimmt, erfindungsgemäß zur Trennung von Fest-/Flüssig-Gemischen verwendet wird, bei welchem ein Fest-/Flüssig-Gemisch eingespeist und ebenfalls
15 mindestens ein Fest-/Flüssig-Gemisch, vorzugsweise mehrere Fest-/Flüssig-Gemische, abgenommen werden, welche voneinander verschiedene Fest-/Flüssig-Anteile aufweisen.

Ein weiterer gravierender Vorteil besteht darin, daß bei dem Verfahren keinerlei Abfallprodukte entstehen, da sämtliche verfahrensgemäß hergestellten Fest-/Flüssig-Gemische, die nach einer bevorzugten weiteren Ausführung des Verfahrens nach erneuter Verdünnung der verbleibenden Suspension unter Zugabe von Wasser, abgenommen werden, weiterverwendet werden können. Bevorzugt wird für das
20 Schwerkraft- bzw. Naßsichten eine Durchlaufzentrifuge eingesetzt.

Eine besonders geeignete Ausgangskornverteilung der Füllstoffe und/oder Pigmente ergibt sich, falls diese durch Naßvermahlung eines Aufgabematerials, vorzugsweise in einer Rührwerkskugelmühle unter Zusatz eines Dispergiermittels, gewonnen werden. Hierbei ist in der Regel bereits die Ausgangskornverteilung, welche in Beispielen nachfolgend näher beschrieben wird, für die Verwendung bei der Papier- und
25 Kartonbeschichtung gut geeignet und erfährt eine weitere Verbesserung ihrer Eigenschaften in der vorbeschriebenen erfindungsgemäßen Weise.

Mineralische Füllstoffe bilden kostengünstige Aufgabematerialien für die Herstellung der Ausgangskornverteilung, hierfür hat sich unter anderem natürliches Calciumcarbonat als gut geeignet erwiesen.

Gute Dispergierbarkeit der Pigmente in wäßrigen Suspensionen ergibt sich, wenn bereits beim Naßvermahlen als Dispergiermittel das Salz einer Polyacrylsäure zugesetzt wird.
30

Versuchsreihen ergaben, daß sich eine Verdünnung der Ausgangskornverteilung sowohl im dispergierten wie auch im nicht dispergierten Zustand auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% gut eignet, um auch unter wirtschaftlichen Bedingungen, d.h. mit einem geeigneten Durchsatz, das Verfahren durchführen zu können.

Die Vorrichtung löst die erfindungsgemäße Aufgabe mittels einer Durchlaufzentrifuge, welche mit einer Zuführvorrichtung für die Zuführung von wäßrigen Suspensionen und mindestens einer Entnahmeverrichtung für die Entnahme von wäßrigen Suspensionen versehen ist. Diese Vorrichtung ist in der Lage, sowohl im kontinuierlichen Betrieb als auch diskontinuierlich, d.h. mit jeweiliger Einzelbeschickung, die erwünschte Kornverteilung zu erzeugen. Elektronische Steuereinrichtungen für den kontinuierlichen und/oder diskontinuierlichen Betrieb der Durchlaufzentrifuge und der Zuführ- und Entnahmeverrichtung erlauben den Einsatz in
40 der Massenproduktion sowie die Sicherung der Verfahrensparameter.

Wie bereits vorstehend beschrieben, kann die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene wäßrige Suspension direkt in der Papierindustrie verwendet werden. Diese Suspension kann jedoch auch getrocknet werden, worauf die hierdurch erhaltenen Pigmente als solche verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Pigment hat vorzugsweise eine Kornverteilungskurve mit einem Teilchenanteil
45 von

< 5 μm = 100 %

< 1 μm = 35 - 65 %

< 0,5 μm = 10 - 30 %

50 < 0,3 μm = 1 - 20 %

< 0,2 μm = 0 - 8 %

und eine spezifische Oberfläche (BET_{N_2}) = 5 - 10 m^2/g .

Weiterhin konnten sehr gute Pigmente gewonnen werden mit einer Kornverteilungskurve mit einem Teilchenanteil von

55 < 5 μm = 100 %

< 1 μm = 40 - 55 %

< 0,5 μm = 10 - 25 %

< 0,3 μm = 1 - 8 %

< 0,2 μm = 0 - 5 %

und einer spez. Oberfläche (BET_{N_2}) = 6 - 8 m^2/g .

Darüber hinaus konnte in einem insbesondere bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel ein Pigment mit einer Kornverteilungskurve mit einem Teilchenanteil von

5 < 5 μm = 100 %

< 1 μm = 40 - 45 %

< 0,5 μm = 10 - 15 %

< 0,3 μm = 0 - 6 %

< 0,2 μm = 0 %

10 und einer spez. Oberfläche (BET_{N_2}) = 6 - 7 m^2/g hergestellt werden.

Das abkürzend als Pigment bezeichnete Gemisch von Pigmentteilchen verschiedener Korngröße weist in allen vorstehend beschriebenen Ausführungsformen die bereits erläuterten Vorteile auf und ist darüber hinaus gut dispergierbar.

Ein geeignetes Dispergiermittel besteht aus einem Natriumpolyacrylat, welches eine spezifische Viskosität ϵ von 0,15 - 1,0 entsprechend einem M_w von ca. 1000 - ca. 15000 aufweist.

Diese auf das Pigment abgestimmte spezifische Viskosität weist einen besonders gut geeigneten Bereich um Viskositätswerte des Dispergiermittels mit einem ϵ von 0,35 entsprechend einem M_w von ca. 3000 herum auf.

Die Messung der spezifischen Viskosität ϵ wurde wie folgt durchgeführt. Die Suspension des Polymer/Copolymers wird zur Messung 100 % mit Natronlauge (pH 9) neutralisiert, indem man 50 g, bezogen auf trockenes Polymer/Copolymer, in einem Liter, 60 g NaCl-enthaltendem, destilliertem Wasser auflöst. Danach mißt man mit einem Kapillarviskosimeter mit einer Baume-Konstante von 0,000105 in einem auf 25° C thermostabilisierten Heizbad die Zeit, die ein genau definiertes Volumen der alkalischen Polymer/Copolymer-Suspension zum Durchströmen der Kapillare braucht und vergleicht mit der Zeit, die dasselbe Volumen der Blindlösung mit 60 g NaCl/l zum Durchströmen der Kapillare braucht. Es ist somit möglich, die spezifische Viskosität ϵ wie folgt zu definieren.

$$\epsilon = \frac{t_{\text{DP}} - t_{\text{DS}}}{t_{\text{DS}}}$$

worin t_{DP} die Zeit des Durchströmens der Polymerlösung und t_{DS} die Zeit des Durchströmens der NaCl-Suspension bedeutet.

Die besten Resultate werden erreicht, wenn der Kapillardurchmesser so gewählt wird, daß die Zeit, welche die Polymer/Copolymer-enthaltende NaCl-Suspension benötigt, zwischen 90 und 100 Sekunden beträgt.

Geeignete Dispergiermittel sind weiterhin:

N,N,N - Trimethylammoniumpropyl-acrylamid Polymere, N,N,N - Trimethylammoniumäthyl-acrylsäureester Polymere und/oder Copolymere mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Acrylamid alleine oder in Kombination mit:

Polyacrylsäure und/oder Polymethacrylsäure und/oder deren Salze.

Die Polyacrylsäure und/oder Polymethacrylsäure ist vorzugsweise teilneutralisiert.

Die Grenzviskosität der obigen kationischen Polyelektrolyte liegt vorzugsweise im Bereich von 15 ml/g bis 100 ml/g, besser bei 25 ml/g bis 80 ml/g idealerweise bei 65 ml/g.

Die spezifische Viskosität der obigen anionischen Polyelektrolyte liegt vorzugsweise im Bereich von 0,15 bis 1,0, besser bei 0,3 bis 0,8, idealerweise bei 0,5.

Falls die stickstoffhaltigen Polyelektrolyte als Alleindispergiermittel eingesetzt werden, sind sie vorzugsweise mit 47 mol% bis 70 mol%, besser mit 48 mol% bis 60 mol%, idealerweise mit 50 mol% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert.

Alle in der vorliegenden Patentanmeldung genannten Feinheitsmerkmale der erfindungsgemäß hergestellten Produkte wurden durch Sedimentationsanalyse im Schwerfeld mit dem SEDIGRAPH 5000 der Fa. Micrometrics, USA, bestimmt. Dieses Gerät ist dem Durchschnittsfachmann bekannt und wird weltweit zur Bestimmung der Feinheit von Füllstoffen und Pigmenten verwendet. Die Messung erfolgte in einer 0,1 Gew.-% wäßrigen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Suspension. Die Dispergierung der Proben wurde mittels Schnellrührer und Ultraschall vorgenommen.

Die gemessene Teilchenverteilung wird auf einem XY-Schreiber als Durchgangs-Summenkurve dargestellt (siehe z.B. Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPECK-

Kongress, Lugano, 23. - 28. September 1984), wobei auf der X-Achse der Teilchendurchmesser eines entsprechenden sphärischen Durchmessers und auf der Y-Achse der Anteil an Teilchen in Gew.-% aufgetragen wird.

Die Glanzmessung erfolgt nach TAPPI im 75°-Einstrahl- und Abstrahlwinkel auf der Vollfläche.

- 5 Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach BET entsprechend DIN 66132. Die bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C vorgetrocknete Probe wurde im Thermostaten bei 250°C unter Stickstoffspülung während 1 Stunde ausgeheizt. Die Messung erfolgte mit Stickstoff (N₂) als Meßgas unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

Die spezifische Oberfläche nach BET in m²/g ist wichtig für die Erzielung maximaler Füllgrade und die besten rheologischen Eigenschaften.

Nachstehend wird die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnungen im einzelnen beschrieben.

Es zeigen :

- Figur 1 Kornverteilungskurven, der Ausgangskornverteilung, der verfahrensgemäßen Kornverteilung sowie die Kornverteilung des entfernten verdünnten Produktes,
 15 Figur 2 eine perspektivische Ansicht einer Vorrichtung zur Herstellung von Pigmentsuspensionen von vorn,
 Figur 3 eine perspektivische Ansicht eines Oberteils des Rotors der in Figur 2 dargestellten Vorrichtung.

Nachfolgend wird das Verfahren beschrieben.

- 20 Durch Naßvermahlen von als Aufgabematerialien dienenden Füllstoffen, welche z.B. aus natürlichem Calciumcarbonat bestehen können, wird ein Gemisch von Pigmenten gewonnen, welches beispielhaft die in Fig. 1 mit "1" bezeichnete Kornverteilungskurve aufweist. Diese Kornverteilung wurde durch Naßvermahlung in einer Rührwerkskugelmühle unter Zusatz eines Dispergiermittels gewonnen.

Als Dispergiermittel wurde das Salz einer Polyacrylsäure zugesetzt.

- 25 Beliebige Substanzen mit alternativen Ausgangskornverteilungen und verschiedenen Dispergiermitteln sind verwendbar, so daß das Verfahren weder durch die Substanz, die Ausgangskornverteilung noch durch das verwendete Dispergiermittel beschränkt ist.

- Die derart gewonnene Ausgangskornverteilung wird vorzugsweise mit Wasser verdünnt; bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Verdünnung bis zu einem Feststoffgehalt von ca. 20 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-%, vorgenommen.

Das verdünnte Produkt wird in eine Durchlaufzentrifuge eingespeist und für eine festgelegte mittlere Verweilzeit in der Durchlaufzentrifuge zentrifugiert.

- Im kontinuierlichen Betrieb entspricht die mittlere Verweilzeit in etwa der Durchlaufzeit, welche das eingespeiste verdünnte Produkt in der Zentrifuge verbringt. Im diskontinuierlichen Betrieb, d.h. bei periodischer Beschickung der Zentrifuge, entspricht die mittlere Verweilzeit in etwa der Zeit, über welche die Nennzahl der Zentrifuge beim Zentrifugieren erreicht wird.

Nach Ablauf der festgelegten mittleren Verweilzeit wird ein erster teilseparierter Anteil des verdünnten Produktes entfernt.

- Der Anteil des entnommenen verdünnten Produktes entspricht im vorliegenden Ausführungsbeispiel der mit "3" bezeichneten Kornverteilungskurve in Fig. 1.

Hierbei ist verfahrensgemäß eine teilchengrößenabhängige teilweise Separation der jeweiligen Korngrößenanteile durchgeführt worden.

Die durch das Zentrifugieren entfernten niedermolekularen Dispersionsmittel des ersten Anteils haben einen Wert M_w von ca. < 2000, der einer spezifischen Viskosität mit einem ϵ von ca. 0,2 entspricht.

- 45 Der in der Zentrifuge verbleibende oder der Zentrifuge getrennt vom ersten teilseparierten Anteil entnommene zweite Anteil enthält die Pigmente der verfahrensgemäßen Kornverteilung in wäßriger Suspension. Er kann, falls erwünscht, ebenfalls unter Zugabe von Wasser erneut verdünnt werden.

- Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wurde die Durchlaufzentrifuge mit einer Durchflußrate von ca. 300 ml/min. beschickt und die festgelegte mittlere Verweilzeit betrug ca. 1 Minute. Die Drehfrequenz der Durchlaufzentrifuge wurde auf etwa 4000 Umdrehungen/min. konstant gehalten, dabei wurde in der Durchlaufzentrifuge eine Zentrifugalkraft von ca. 1300 g, also etwa dem 1300-fachen der Erdbeschleunigung erzeugt.

Mit anderen Umdrehungszahlen wurden ebenfalls gute Ergebnisse erzielt, hierbei wurden die zeitlichen Durchlaufmengen jedoch entsprechend jeweils nach oben oder nach unten verändert.

- 55 Das Verfahren wurde mit der nachstehend beschriebenen Vorrichtung durchgeführt.

Die Vorrichtung (Fig. 2 und 3) enthält eine Durchlaufzentrifuge 1, welche mit einer Zuführvorrichtung 2 für die Zuführung von wäßrigen Suspensionen und mindestens einer Entnahmeverrichtung 3 für die Entnahme von wäßrigen Suspensionen versehen ist. Durch die Zuführvorrichtung 2 ist das verdünnte

Produkt der Rotationskammer 4 (in Fig. 2 nicht sichtbar) der Durchlaufzentrifuge 1 zuführbar und durch die Entnahmevorrichtung 3 sind der erste teilseparierte Anteil des verdünnten Produktes und in weiterer Ausgestaltung auch das verdünnte Produkt mit den Pigmenten der verfahrensgemäßen Kornverteilung in wäßriger Suspension der Zentrifuge 1 entnehmbar.

- 5 Die Entnahmevorrichtung 3 weist hierbei eine Absaugöffnung 5 mit einem festgelegten Querschnitt auf, welche in festgelegtem Abstand zur Rotationsachse der Rotationskammer 4 der Durchlaufzentrifuge 1 angebracht ist.

Wie in Figur 3 dargestellt, ist die Absaugöffnung 5 an der Unterseite eines in dem Deckel der Rotationskammer 4 gehaltenen Oberteils 14 des Rotors angeordnet. Zusätzlich ist optional in der Nähe der
10 Absaugöffnung 5 eine Leitschaufel zur Unterstützung der Förderung der wäßrigen Suspension angebracht.

Es werden sowohl in der Zuführvorrichtung 2 als auch in der Entnahmevorrichtung 3 jeweils wenigstens eine Schlauchpumpe 6, 7, die im vorliegenden Ausführungsbeispiel eine Schlauchquetschpumpe ist, eingesetzt, um die in wäßriger Suspension vorliegenden Pigmente zu transportieren. Die in Figur 2 an verdeckter Stelle angeordnete und somit nicht sichtbare Schlauchpumpe 7 ist in der gleichen Weise wie die
15 Schlauchpumpe 6 an dem Gestell 8 der Durchlaufzentrifuge 1 befestigt.

Über die Schlauchpumpe 6, 7 kommuniziert die Zuführvorrichtung 2 und die Entnahmevorrichtung 3 jeweils mit einem Gefäß 10 für die Aufbewahrung und/oder Bevorratung von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer Ausgangskornverteilung in wäßriger Suspension und mit einem Gefäß 9 für die Aufbewahrung von Pigmenten in wäßriger Suspension.

- 20 Unter dem Gefäß 10 ist ein Magnetrührer 12 an dem Gestell gehalten, welcher mit einem sich bewegenden Magnetfeld auf den optional in dem Gefäß 10 angeordneten Rührmagneten 11 zur Durchmischung des Inhalts des Gefäßes 10 einwirkt.

In weiterer Ausgestaltung ist die Vorrichtung mit einer elektronischen Steuereinrichtung 13 für den kontinuierlichen automatischen und/oder diskontinuierlichen, vorzugsweise manuellen, Betrieb der Durch-
25 laufzentrifuge 1 und der Zuführ- und Entnahmevorrichtungen 2, 3 ausgestattet.

Das durch das beschriebene Verfahren in der Vorrichtung erhaltene Pigment weist eine Kornverteilungskurve mit einem Teilchenanteil von

- < 5 μm = 100 %
 < 1 μm = 35 - 65 %
 30 < 0,5 μm = 10 - 30 %
 < 0,3 μm = 1 - 20 %
 < 0,2 μm = 0 - 8 %

und eine spezifische Oberfläche (BET_{N_2}) = 6 - 8 m^2/g auf.

- In einem weiteren Ausführungsbeispiel konnte durch eine Änderung der Füllstoffe und/oder Pigmente
35 mit Ausgangskornverteilung oder durch eine Änderung der Verfahrensparameter bei der Durchführung des Verfahrens ein Pigment mit einer Kornverteilungskurve mit einem Teilchenanteil von

- < 5 μm = 100 %
 < 1 μm = 40 - 55 %
 < 0,5 μm = 10 - 25 %
 40 < 0,3 μm = 1 - 8 %
 < 0,2 μm = 0 - 5 %

und eine spezifische Oberfläche (BET_{N_2}) = 6 - 8 m^2/g hergestellt werden.

Bei einer Kornverteilungskurve des Ausgangsmaterials, die der in Fig. 1 mit "1" bezeichneten Kurve sehr ähnlich war, konnte ein Pigment mit einer Kornverteilungskurve mit einem Teilchenanteil von

- 45 < 5 μm = 100 %
 < 1 μm = 40 - 45 %
 < 0,5 μm = 10 - 15 %
 < 0,3 μm = 0 - 6 %
 < 0,2 μm = 0 %

- 50 und einer spez. Oberfläche (BET_{N_2}) = 6 - 7 m^2/g erhalten werden.

Diese Pigmente wurden aus der Pigmentsuspension, in welcher sie zunächst nach Durchführung des Verfahrens vorliegen, durch an sich bekannte Trocknungs- oder Konzentrationsverfahren erhalten.

- Soweit die Pigmente in wäßriger Suspension vorlagen, wurde als Dispergiermittel vorzugsweise ein Natriumpolyacrylat verwendet, welches eine spezifische Viskosität ϵ von ca. 0,15 - 1,0 entsprechend einem
55 M_w von ca. 1000 - ca. 15000 aufweist. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wurde das Natriumpolyacrylat mit einer spezifischen Viskosität von 0,35 entsprechend einem M_w von ca. 3000 verwendet.

In einem Tiefdruckversuch wurde das Ausgangsprodukt in bezug auf seine Eigenschaften bei der Papierherstellung mit dem verfahrensgemäß gewonnenen Pigment verglichen. Das Ausgangsprodukt wies

die in Figur 1 mit "1" bezeichnete Kornverteilungskurve und das verfahrensgemäße Endprodukt-Pigment die mit "2" bezeichnete Kornverteilungskurve auf.

Tabelle 1

5

10

15

20

			Ausgangsprodukt	Endprodukt
Feststoffgehalt		Gew. %	61,9	61,9
Viskosität	20 UpM	mPas	4'000	1'730
	100 UpM	mPas	1'240	655
Glanz-Labor 75° - 75°		%	40	46
Weisse R 457		%	76,2	78,4
Opazität		%	81,8	83,2
Glätte (Bekk)		sec	1'720	2'385
Rauhigkeit (PPS)		µm	2,1	1,7
Heliotest		mm	36	52
20 miss. dots, 40 kp				

Bei gleichem Feststoffgehalt zeigt das verfahrensgemäß gewonnene Pigment eine verbesserte Viskosität, höhere Glanz-, Weiß-, und Opazitäts-Werte. Die Werte der Glätte sowie der Rauhigkeit zeigen die Verbesserung der Eigenschaften in bezug auf die Handhabung des mit dem verfahrensgemäßen Pigment beschichteten Papiers. Der Heliotest weist die deutlich verbesserte Bedruckbarkeit mit dem verfahrensgemäßen Pigment nach.

Diese Eigenschaften belegen die Eignung des Pigmentes für den Einsatz in der Papierindustrie.

Als geeignete Anwendungen des vorzugsweise in Suspension vorliegenden Pigmentes erweisen sich unter anderem der Einsatz in der Leimpresse der Papiermaschine bei der Beschichtung von Papier und Karton, im Papier-Vorstrich oder nach einem oder mehreren Vorstrichen im Deckstrich von Papier und Karton. Darüberhinaus ist das Pigment prinzipiell auch für bereits bekannte Anwendungen von Füllstoffen verwendbar.

Die durch Zentrifugieren entfernten Feinstanteile stellen kein Produkt dar, das entsorgt werden muß, sondern mit Vorteil - nach Aufkonzentrierung und Trocknung - besonders als Pigment für Druckfarben sowie in Industrie- und Malerlacken zur Einsparung von TiO₂ eingesetzt werden kann.

Patentansprüche

40

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Suspensionen von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit bestimmten Korngrößenverteilungen, insbesondere zur Herstellung von Pigmentsuspensionen für die Papierindustrie,

gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

45

es wird eine wäßrige Ausgangssuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer Ausgangskornverteilung bereitgestellt;

die Ausgangssuspension wird einer Schwerkraftsichtung mit einer Durchlaufzentrifuge unterworfen; und nach wenigstens einer vorbestimmten Dauer der Schwerkraftsichtung wird wenigstens eine Trennsuspension von Füllstoffen und/oder Pigmenten mit einer zugehörigen Korngrößenverteilung entnommen.

50

2. Verfahren nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet,

daß nach Entnahme der ersten Trennsuspension die verbleibende Suspension unter Zugabe von Wasser verdünnt und nach wenigstens einer vorbestimmten Dauer der Schwerkraftsichtung wenigstens eine weitere Trennsuspension mit zugehöriger Korngrößenverteilung entnommen wird.

55

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Ausgangskornverteilung der Füllstoffe und/oder Pigmente durch Naßvermahlung eines Aufgabs-

materials, vorzugsweise in einer Rührwerkskugelmühle unter Zusatz eines Dispergiermittels, hergestellt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß für die Füllstoffe und/oder Pigmente mit Ausgangskornverteilung und/oder für das Aufgabematerial mineralische Füllstoffe insbesondere natürliches oder präzipitiertes Calciumcarbonat verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche von 3 oder 4,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß beim Naßvermahlen als Dispergiermittel das Salz einer Polyacrylsäure zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Füllstoffe und/oder Pigmente mit der Ausgangskornverteilung vor dem Einspeisen in die Zentrifuge auf einen Feststoffgehalt von ca 20 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-%, verdünnt werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß die Durchlaufzentrifuge mit einer Durchflußrate von ca. 300 ml/min beschickt wird, daß die mittlere Verweilzeit in der Durchlaufzentrifuge auf ca. 1 min festgelegt wird, und daß zur Aufrechterhaltung einer Zentrifugalkraft von ca. 1300 g die Drehfrequenz der Durchlaufzentrifuge auf ca. 4000 U/min eingestellt wird.
- 25 8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 - 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine elektronische Steuereinrichtung (13) für den kontinuierlichen und/oder diskontinuierlichen
30 Betrieb der Durchlaufzentrifuge (1) und der Zuführ- und Entnahmevorrichtung (2, 3) vorgesehen ist.
9. Pigment-Suspension für die Papierindustrie, insbesondere hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 7,
gekennzeichnet durch
35 eine Kornverteilungskurve des Pigments mit einem Teilchenanteil von
 $< 5 \mu\text{m} = 100 \%$
 $< 1 \mu\text{m} = 35 - 65 \%$
 $< 0,5 \mu\text{m} = 10 - 30 \%$
 $< 0,3 \mu\text{m} = 1 - 20 \%$
40 $< 0,2 \mu\text{m} = 0 - 8 \%$
und eine spez. Oberfläche (BET_{N_2}) = 5 - 10 m²/g.
10. Pigment-Suspension für die Papierindustrie, insbesondere hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 - 7,
45 gekennzeichnet durch
eine Kornverteilungskurve des Pigments mit einem Teilchenanteil von
 $< 5 \mu\text{m} = 100 \%$
 $< 1 \mu\text{m} = 40 - 55 \%$
 $< 0,5 \mu\text{m} = 10 - 25 \%$
50 $< 0,3 \mu\text{m} = 1 - 8 \%$
 $< 0,2 \mu\text{m} = 0 - 5 \%$
und eine spez. Oberfläche (BET_{N_2}) = 6 - 8 m²/g.
11. Pigment-Suspension für die Papierindustrie, insbesondere hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 - 7,
55 gekennzeichnet durch
eine Kornverteilungskurve des Pigments mit einem Teilchenanteil von
 $< 5 \mu\text{m} = 100 \%$

< 1 μm = 40 - 45 %

< 0,5 μm = 10 - 15 %

< 0,3 μm = 0 - 6 %

< 0,2 μm = 0 %

5 und eine spez. Oberfläche (BET_{N_2}) = 6 - 7 m^2/g .

12. Pigmentsuspension für die Papierindustrie nach einem der Ansprüche von 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment in wäßriger Suspension durch ein Dispergiermittel dispergiert vorliegt.

10

13. Pigmentsuspension für die Papierindustrie nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein Natriumpolyacrylat ist, welches eine spezifische Viskosität ϵ von 0,15 - 1,0 entsprechend einem M_w von ca. 1000 bis ca. 15000 aufweist oder N,N,N - Trimethylammoniumpropylacrylamid Polymere, N,N,N - Trimethylammoniumäthylacrylsäureester Polymere und/oder Copolymere mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Acrylamid alleine oder in Kombination mit: Polyacrylsäure und/oder Polymethacrylsäure und/oder deren Salze sind, wobei die Polyacrylsäure und/oder Polymethacrylsäure vorzugsweise teilneutralisiert ist und die Grenzviskosität der obigen kationischen Polyelektrolyte vorzugsweise im Bereich von 15 ml/g bis 100 ml/g, besser bei 25 ml/g bis 80 ml/g idealerweise bei 65 ml/g liegt und die spezifische Viskosität der obigen anionischen Polyelektrolyte vorzugsweise im Bereich von 0,15 bis 1,0, besser bei 0,3 bis 0,8, idealerweise bei 0,5 liegt und wobei falls die stickstoffhaltigen Polyelektrolyte als Alleindispergiermittel eingesetzt werden, sie vorzugsweise mit 47 mol% bis 70 mol%, besser mit 48 mol% bis 60 mol%, idealerweise mit 50 mol% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert sind, wobei vorzugsweise das Dispergiermittel eine spezifische Viskosität ϵ von 0,35 entsprechend einem M_w von ca. 3000 aufweist.

25

14. Verwendung von Pigmenten oder von Füllstoff- bzw. Pigmentsuspensionen nach einem der Ansprüche von 9 bis 13 in der Papierindustrie, vorzugsweise in der Papiererzeugung und oder in der Leimpresse der Papiermaschine und/oder zur Beschichtung von Papier und Karton und/oder im Papier-Vorstrich und/oder nach einem oder mehreren Vorstrichen als Deckstrich von Papier und Karton.

30

15. Verwendung der mit dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 7 hergestellten Suspensionen mit Feinstanteilen an Pigmenten für Druckfarben, Industrie- und Malerlacke.

35

40

45

50

55

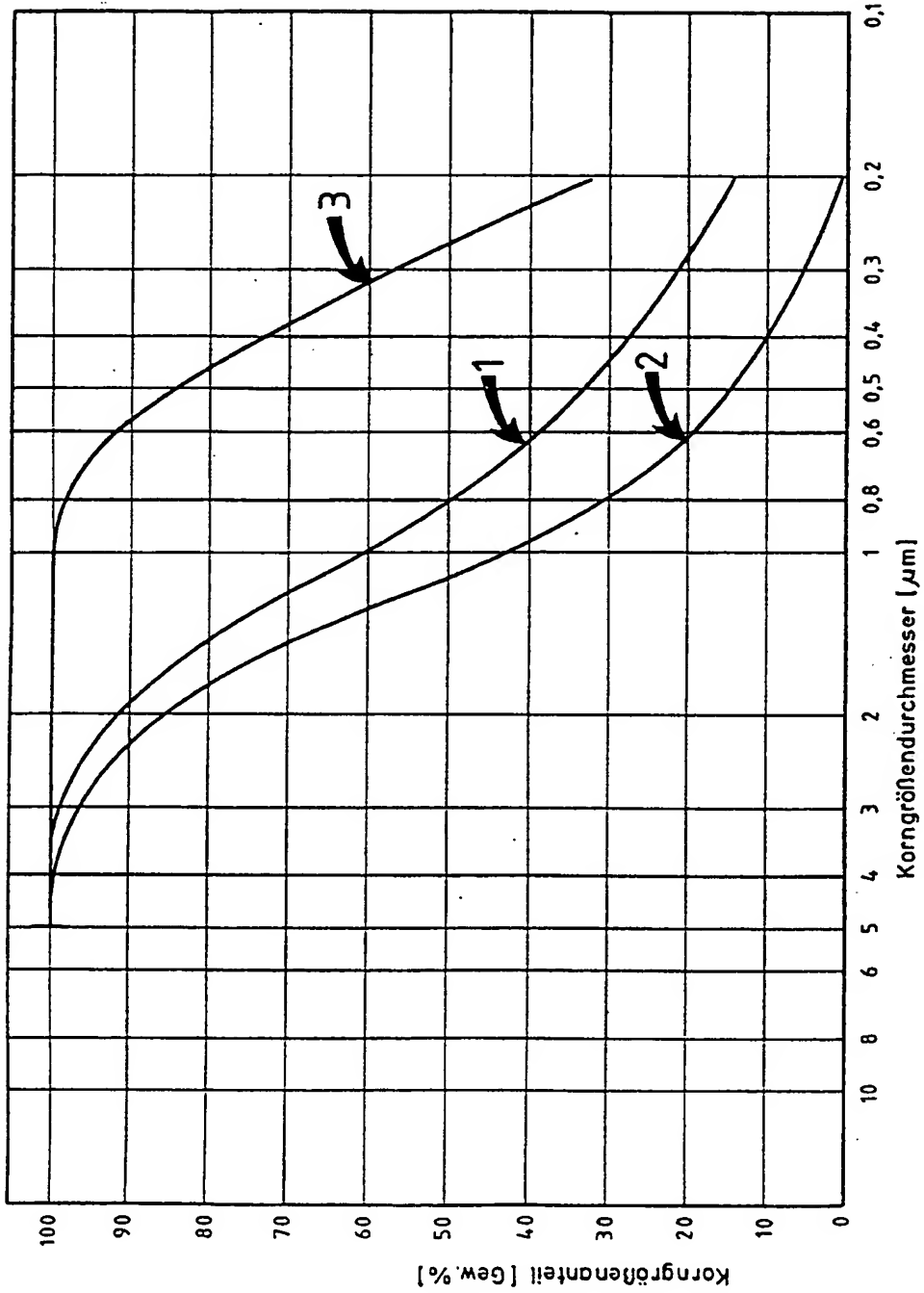


Fig. 1

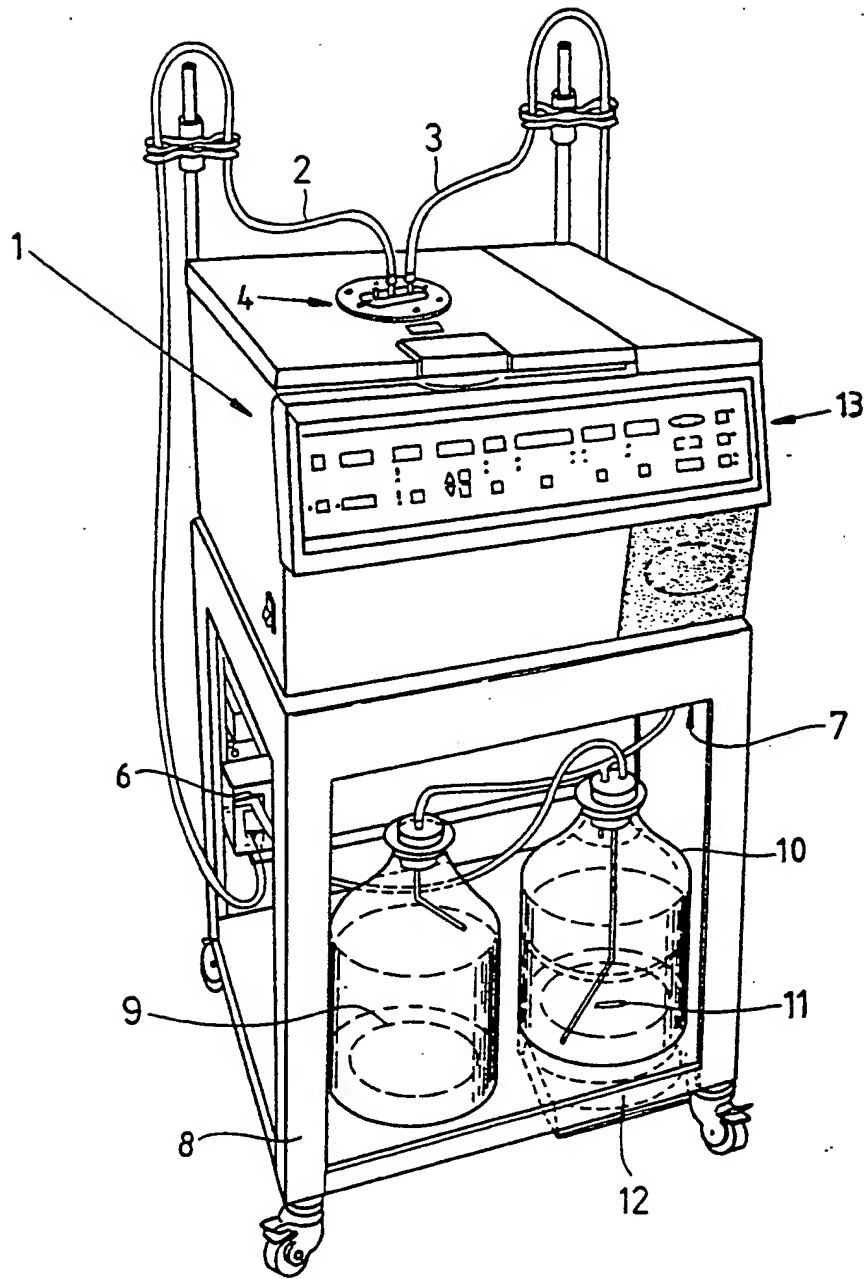


Fig.2

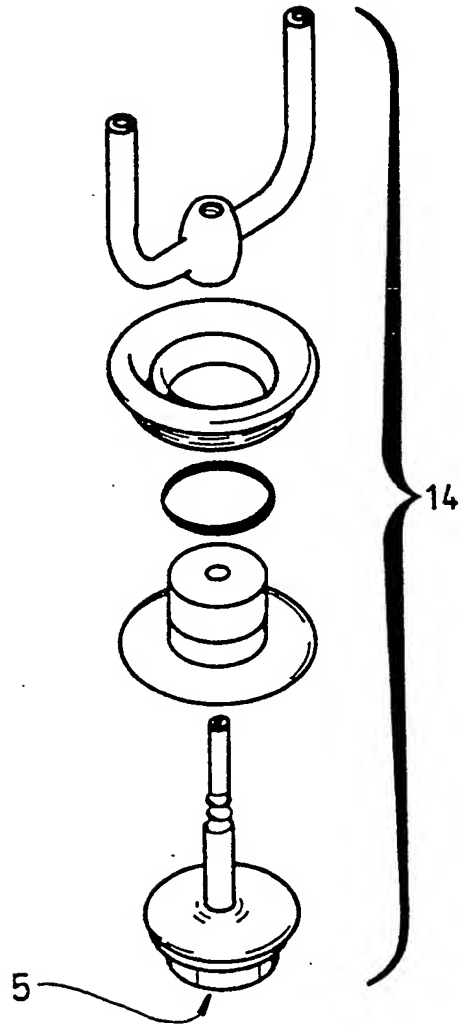


Fig.3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 4495

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
X	US-A-4 793 985 (PRICE ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1-8	C09C3/04 D21H21/52 C09D11/02 C09D7/12
X	GB-A-2 139 606 (PLUSS-STAUFER AG) * das ganze Dokument *	9-12, 14	
D	& DE-A-33 16 949 (PLUSS-STAUFER AG) ---		
A	DATABASE PAPERCHEM THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY, ATLANTA, GA, US AN 48-05960 PRICE, C. R. 'ROLE OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION IN THE BEHAVIOR OF COATING CLAYS' * Zusammenfassung * & SOUTHERN PULP PAPER MFR. 40, NO. 7: 13-14, 16-17 (JULY 1977). ---	9-14	
A	EP-A-0 027 997 (PLUSS-STAUFER AG) * das ganze Dokument *		
D	& DE-A-29 43 652 (PLUSS-STAUFER AG) ---		
A	US-A-4 013 602 (DELFOSSE ET AL.) * das ganze Dokument * -----	15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Januar 1994	Prüfer Songy, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

ZPO FORM 130 (01.01.93) (P04.00)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.